

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-281856

(43)Date of publication of application : 07.12.1987

(51)Int.Cl.

C07D201/04

B01J 29/28

B01J 31/12

(21)Application number : 62-017748

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1987

(72)Inventor : SATO HIROSHI
HIROSE KENICHI
ISHII NORIO
TOSHIMA HIDETO
KITAMURA MASARU

(30)Priority

Priority number : 61 43441 Priority date : 07.03.1986 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF EPSILON-CAPROLACTAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the objective compound over a long period in high productivity, by contacting cyclohexanone oxime in vapor phase with a specific crystalline zeolite catalyst surface-treated with a specific organometallic compound.

CONSTITUTION: ϵ -Caprolactam useful as a raw material for nylon, etc., is produced by contacting cyclohexanone oxime in vapor phase with a specific crystalline zeolite catalyst having a control index of 1W12. In the above process, the catalyst is treated its surface with an organometallic compound of formula R_4-nMX_n (R is 1W6C alkyl or phenyl; M is Si or Ge; X is Cl or 1W6C alkoxy; n is 1 or 2) and preferably has an outer surface area of the pore of $\geq 5m^2/g$, especially an aluminosilicate zeolite or metallosilicate zeolite having an Si/Al or Si/metal atomic ratio of ≥ 500 . The conversion of the raw material and the selectivity to the objective compound can be improved and the catalytic life can be prolonged by the suppressed carbon deposition on the catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-281856

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月7日

C 07 D 201/04

7043-4C

B 01 J 29/28

Z-6750-4G

31/12

Z-7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 ϵ -カプロラクタムの製造法

⑯ 特 願 昭62-17748

⑰ 出 願 昭62(1987)1月27日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)3月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-43441

㉑ 発 明 者	佐 藤	洋	高槻市塚原2丁目10番1号	住友化学工業株式会社内
㉒ 発 明 者	廣 瀬	賢 一	高槻市塚原2丁目10番1号	住友化学工業株式会社内
㉓ 発 明 者	石 井	典 生	高槻市塚原2丁目10番1号	住友化学工業株式会社内
㉔ 発 明 者	戸 島	秀 人	高槻市塚原2丁目10番1号	住友化学工業株式会社内
㉕ 発 明 者	北 村	勝	高槻市塚原2丁目10番1号	住友化学工業株式会社内
㉖ 出 願 人	住友化学工業株式会社		大阪市東区北浜5丁目15番地	
㉗ 代 理 人	弁理士 諸石 光熙		外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

 ϵ -カプロラクタムの製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) シクロヘキサノンオキシムを気相下に制御指数1~1.2の結晶性ゼオライト系触媒と接触せしめて ϵ -カプロラクタムを製造するに当り、触媒として一般式(I)



(式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基を示し、MはSi又はGe、XはCl又は炭素数1~6のアルコキシ基を示し、nは1又は2を示す。)

で表わされる有機金属化合物で表面処理した結晶性ゼオライト系触媒を使用することを特徴とする ϵ -カプロラクタムの製造法。

- (2) 結晶性ゼオライト系触媒がアルミノシリケート・ゼオライトであり、そのSi/Al原子比が500以上である特許請求の範囲第1項記

載の ϵ -カプロラクタムの製造法。

- (3) 結晶性ゼオライト系触媒がメタロシリケート・ゼオライトであり、そのSi/メタル原子

比が、500以上である特許請求の範囲第1

項記載の ϵ -カプロラクタムの製造法。

- (4) 結晶性ゼオライト系触媒の細孔外表面積が6 ^(記載) m²/g以上である特許請求の範囲第1~3項の ϵ -カプロラクタムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は ϵ -カプロラクタムの製法に関し、詳しくはシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造するにあたり、触媒として特定の薬剤で表面処理を行った結晶性ゼオライト系触媒を用いることを特徴とする ϵ -カプロラクタムの製法に関するものである。

<従来の技術>

ϵ -カプロラクタムはナイロン等の原料として用いられている重要な基幹化学原料であり、その製造法としては従来より、触媒として硫酸

を用い、液相下にシクロヘキサノンオキシムを転位させる方法が採用されている。

また触媒として固体酸を用い、気相下に転位させる方法も種々提案されている。例えばホウ酸系触媒(特開昭53-37686号、同46-12125号公報)、シリカ・アルミナ系触媒(英国特許第881,927号)、固体リン酸触媒(英国特許第881,926号)、複合金属酸化触媒(日本化学会誌(1977)No1 77)、ゼオライト系触媒(Journal of Catalysis 6, 247(1966)、特開昭57-189062号公報)等を用いる方法が知られている。

<発明が解決しようとする問題点>

前記の硫酸を用いる方法では多量の発煙硫酸を必要とするのみならず硫安を大量に副生するという問題、更には発煙硫酸による装置の腐食等の問題がある。

一方、このような問題点を解決する方法として、前記のような種々の固体酸を用いる方法が提案されているが、いずれの方法も目的物であ

るε-カプロラクタムの反応選択率、触媒寿命あるいは触媒当りの生産性などの点で問題を残している。

例えば前記特開昭57-189062号公報には触媒として40~60のSi/Al原子比を有するZSM-5等の結晶性ゼオライトを用いる具体例が示され、シクロヘキサノンオキシムの転化率は定量的と記載されているものの、その場合の重量空間速度(以下WHSVと略称する)は約2.5hr⁻¹と著しく低く、また触媒寿命も15~20時間と短い結果が示されている。

本発明者らも該公報に記載されているようなSi/Al原子比のZSM系ゼオライトを触媒として実際に検討したが、触媒の寿命のみならずε-カプロラクタムへの選択率も十分な値を示さず殊に実用的なWHSV、例えば約10hr⁻¹以上の条件下では触媒寿命が極めて短く、しかも選択率が著しく低いことを確認した。

このように固体酸触媒を用いた公知の方法もオキシムの転化率、ラクタムへの選択率、触媒

寿命等を同時満足するものではなく、また生産性の面でも充分ではなく、更に一層の改良が望まれていた。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らはこのような現状に鑑み、より優れたε-カプロラクタムの製造法を見出すべく制御指数1~12の結晶性ゼオライト系触媒について鋭意検討を重ねた結果、特定の薬剤で表面処理を行った結晶性ゼオライト系触媒を使用すればオキシムの転化率およびラクタムへの選択率が著しく向上するのみならず触媒寿命も著しく伸び、その上生産性をも向上し得ることを見出すとともに、更に種々の検討を加え本発明を完成した。

すなわち本発明はシクロヘキサノンオキシムを気相下に制御指数1~12の結晶性ゼオライト系触媒と接触せしめてε-カプロラクタムを製造するに当り、触媒として一般式(I)



(式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1~

6のアルキル基又はフェニル基を示し、MはSi又はGe、XはCl又は炭素数1~6のアルコキシ基を示し、nは1又は2を示す。)

で表わされる有機金属化合物で表面処理した結晶性ゼオライト系触媒を使用することを特徴とする工業的に極めて優れたε-カプロラクタムの製造法を提供するものである。

本発明においては、触媒として制御指数1~12の結晶性ゼオライト系触媒を上記有機金属化合物類で表面処理した触媒が用いられるが、制御指数1~12の結晶性ゼオライトとしては、アルミノシリケート・ゼオライト及び、アルミニウム以外の金属原子で骨格置換されたメタロシリケート・ゼオライトがある。前者に属するものとしては、モービル・オイル社によって開発された「ZSM系ゼオライト」と総称されるものや、U.C.C社によって開発された「シリカライト」と総称されるものが代表的なものであり、「Nu系ゼオライト」、「Eu系ゼオライト」(I.C.I.社、Catalysis Reviews-Science &

Engineering 27, 461(1985))、「ZBM系ゼオライト」(BASF社、西独特許2,830,787号(1980)、8,006,471号(1981))、「TPZ系ゼオライト」(帝人油化社、特開昭57-95281、同57-149819号公報)と総称されるものも含まれる。

メタロシリケート・ゼオライトに属するものとしては、上記各アルミノシリケート・ゼオライトに於て、アルミニウム原子が他の金属原子で骨格置換したものが載げられるが、具体的にはガリウム・シリケート、鉄・シリケート、コバルト・シリケート、ボロン・シリケート、チタン・シリケート、ジルコニウム・シリケート、ニオブ・シリケート、ビスマス・シリケート、亜鉛シリケート、クロム・シリケート、ベリリウム・シリケート、ランタン・シリケート、ハフニウム・シリケート、バナジウム・シリケート、ニッケル・シリケート、アンチモン・シリケート等の結晶性メタロシリケート・ゼオライトが載げられる。

ここで、制御指数とは、ゼオライト結晶の細

孔構造がn-ヘキサンより大きな断面積の分子の接近を制御する程度を示すものであり、下式によって定義される。具体的測定方法は特開昭56-188223号公報に示されているが、その概要は、有効分子径の異なるn-ヘキサンと3-メチルペンタンの混合物を特定の条件下、ゼオライト触媒に接触せしめてクラッキング反応させ、その反応性比から制御指数を算出するものである。測定条件によって若干異なる値を示すこともあり、通常いくつかの条件下で測定し、その平均値が採用される。

$$\text{制御指数} = \frac{\log_{10}(\text{残存するn-ヘキサン分})}{\log_{10}(\text{残存する3-メチルペンタン分})}$$

制御指数が1~12の結晶性ゼオライトの具体例としては例えば下記の結晶性アルミノ・シリケート・ゼオライトが挙げられる。

制御指数

ZSM-5	8.8	(特公昭46-10064号公報)
ZSM-11	8.7	(特公昭53-23280号公報)
ZSM-12	2	(特公昭52-16079号公報)

ZSM-28	9.1	(特公昭51-149900号公報)
ZSM-85	4.5	(特開昭53-144600号公報)
ZSM-38	2	(米国特許第4,046,859号)
ZSM-48	8.4	(特開昭56-188223号公報)
シリカライト	8.5	(米国特許第4,061,724号)

これらの特性X線パターンおよびその製法については、それぞれの出典に記載されている。

また上記各結晶性アルミノ・シリケート・ゼオライトのアルミニウムを他の金属で置換した各々の結晶構造に対応する結晶性メタロシリケート・ゼオライトも、制御指数1~12の結晶性ゼオライトの具体例として載げられる。

これ等の中でも、ZSM-5及びシリカライトあるいはそれ等に対応する結晶構造を有するメタロシリケート・ゼオライトが特に好ましい。

また制御指数1~12を有する結晶性ゼオライトの中でもSi/Al原子比又は、Si/メタル原子比が大きい方が有機金属化合物類による表面処理効果が高く、Si/Al原子比又はSi/メタル原子比は好ましくは200以上、より好ましく

は500以上である。

また細孔外表面積も大きい方が表面処理効果が高く、好ましくは5 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。また細孔外酸量も少ない方が表面処理効果は高い傾向を示す。

ここでSi/Al又はSi/メタル原子比はゼオライト結晶骨格中のSiおよびAl又はメタルの正確な元素分析、例えばX線分析で高い結晶化度を確認した後、原子吸光分析などから求めることができる。またMAS-NMRスペクトルの ^{29}Si シグナルからもゼオライト骨格のSi/Al比又はSi/メタル比を算出することができる。

一方細孔外表面積は、結晶性ゼオライトの結晶内細孔を有機または無機の分子で充填し、外部表面への窒素またはクリプトンの吸着量からBET法により細孔外表面積を算出すると云った通常の細孔充填法が採用される。この際、細孔を充填する分子としては、ブタン、ヘキサン、ベンゼン等の有機分子や水を使う方法(日本触媒学会 第7回(1984年)及び第8回(1985

年)参照触媒討論会資料)あるいはゼオライトの水熱合成時に結晶化調整剤として使用した有機アミンやテトラアルキルアンモニウムカチオンを利用する方法がある。後者の方法について補足説明すると、制御指数が1~12の結晶性ゼオライトで、しかもSi/Al又はSi/メタル原子比が大きい高シリカゼオライトを水熱合成で得るためには、通常有機アミンやテトラアルキルアンモニウムカチオンを結晶化調整剤に使うが、水熱合成直後は、これ等の結晶化調整剤が生成ゼオライトの細孔を充填した形で存在する。従って水熱合成直後のゼオライトを120℃以下の温度で十分に乾燥しただけの状態ではBET表面積を測定すれば、その値は細孔外表面積に相当する(日本触媒学会、第10回(1986年)参照触媒討論会資料)。

制御指数1~12の結晶性ゼオライト系触媒は公知の方法によって製造されるが、Si/Al原子比の大きいものは、例えば特開昭59-164617号公報、米国特許第4061724号、あるいは触媒

28(3)282(1981)等に記載の方法によって製造することができる。また、Si/メタル原子比の大きい結晶性メタロシリケート・ゼオライトは上記方法で、Al原料に代えて、他の金属化合物を使用する事によって得る事が出来る。また細孔外表面積の大きいものは水熱合成時の温度を低くするとか、攪拌を激しくしたりすることにより得ることができる。

また水熱合成して得られるゼオライトは通常、結晶化調整剤としての有機アミンカチオン及びアルカリ金属カチオン(Na^+ , K^+ 等)を含むので、空气中焼成して有機アミンカチオンを除去した後に、塩化アンモニア水や希塩酸水でイオン交換後再焼成して、 H^+ 型に変換したものが用いられるか、塩化アンモニア水や希塩酸水の代わりに、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 等のアルカリ土類金属イオンを含む水溶液または La^{3+} , Ce^{3+} 等のランタノイド類金属イオンを含む水溶液でイオン交換し、各々対応する多価金属イオン交換型として使う事もできる。

本発明は触媒として、上記のような結晶性ゼオライトを、更に前記一般式(I)で示される特定の有機金属化合物で表面処理したものをを用いるが、それらのうち、有機ケイ素化合物としては、例えば、クロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロトリーn-プロピルシラン、クロロトリーn-ブチルシラン、クロロトリーn-ペンチルシラン、クロロトリーi-アミルシラン、クロロトリーn-ヘキシルシラン、クロロフェニルジメチルシラン、クロロジフェニルメチルシランなどのモノクロロシラン類、あるいはジクロロジメチルシラン、ジクロロジエチルシラン、ジクロロジ- n -プロピルシラン、ジクロロジ- n -ペンチルシラン、ジクロロジ- i -アミルシラン、ジクロロジ- n -ヘキシルシラン、ジクロロフェニルメチルシランなどのジクロロシラン類、あるいはメトキシトリメチルシラン、メトキシトリエチルシラン、メトキシトリーn-プロピルシラン、メトキシトリーn-

ブチルシラン、メトキシトリーn-ペンチルシラン、メトキシトリーn-ヘキシルシラン、メトキシフェニルジメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリーn-プロピルシラン、エトキシトリーn-ブチルシラン、エトキシトリーn-ヘキシルシラン、エトキシフェニルジメチルシラン及びこれらのメトキシ又はエトキシ基が他の $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ アルコキシ基である様なモノアルコキシシラン類、あるいはジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジ- n -プロピルシラン、ジメトキシジ- n -ブチルシラン、ジメトキシジ- n -ヘキシルシラン、ジメトキシフェニルメチルシラン及びこれらのメトキシ基が他の $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルコキシ基である様なジアルコキシシラン類などが載げられる。

一般式(I)で示される有機ゲルマニウム化合物としては、上記各有機ケイ素化合物のSiをGeで置き換えたものに対応する有機ゲルマニウム

化合物が載げられる。

これら有機金属化合物類による表面処理は結晶性ゼオライトと有機金属化合物類を気相あるいは液相で接触混合することにより行うことができるが、通常は気相で接触させ表面処理する方法が選ばれる。

気相で表面処理する方法としては、例えば固定床式気相流通反応管中に結晶性ゼオライトを充填し、予め気化器で気化された有機金属化合物類を流通させて表面処理操作を行う。この時の操作温度は通常150～400℃、有機金属化合物類の使用量は結晶性ゼオライト1g当たり通常0.05～5.0mmol、好ましくは0.1～2.0mmolであり、操作時間は特に制限はないが通常数分～数時間の範囲である。有機金属化合物類は単体のまま流通させても良いが、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈するか、またはベンゼン、トルエン、ヘキサン等の不活性な炭化水素で希釈して流通させるのが好ましい。

ルエン溶液として希釈供給するのが好ましい。

ベンゼンもしくはトルエンで希釈して供給、反応させる場合、反応キャリアーガスは使わなくてもよいが、 N_2 、 CO_2 等の不活性ガスをキャリアーガスとして反応させてもよい。

キャリアーガスを使うとラクタムへの選択率を向上させる傾向が見られ、特に CO_2 キャリアーにその効果が著しい。

接触転位反応温度は通常200℃～500℃、特に好ましくは300℃～450℃の範囲である。原料フィード速度は通常 $WHSV=0.1\sim100\text{hr}^{-1}$ 、好ましくは $1\sim50\text{hr}^{-1}$ より好ましくは $5\sim40\text{hr}^{-1}$ である。

反応混合物からのε-カプロラクタムの単離は、例えば反応混合ガスを冷却して凝縮せしめ、次で蒸留あるいは再結晶などにより未反応原料等と分離される。

<発明の効果>

かくしてε-カプロラクタムが製造されるが、本発明によればシクロヘキサノンオキシムの転

また固定床式反応管に代えて回転式反応管を用いて、結晶性ゼオライトを攪拌混合下に表面処理することもでき、そうすることによって表面処理の均一性を向上させることもできる。

表面処理操作においては結晶性ゼオライト表面のシラノール基と有機金属化合物類とが反応しHClでないし、アルコールが脱離してくると推定されるが、表面処理後は、これ等の脱離HClやアルコールや未反応有機金属化合物類が結晶性ゼオライト中に残存しないように希釈ガスまたは溶剤で十分洗浄、除去を行う。

本発明方法は上記のような有機金属化合物類で表面処理された結晶性ゼオライト系触媒を用いるものであるが、シクロヘキサノンオキシムと接触させるにあたっては、通常、固定床または流動床を用いた気相接触方式が採用される。

原料のシクロヘキサノンオキシムは原料気化器を通して気化させ、気体状態で触媒床と接触反応せしめるが、その際、シクロヘキサノンオキシム単独で供給しても良いが、ベンゼンやト

化率が向上するのみならずε-カプロラクタムへの選択率が著しく向上し、しかも触媒上の炭素析出も極めて少く触媒の寿命も著しく伸び、長期間にわたり高い成績でε-カプロラクタムが得られる。

本発明によれば、より高いWHSVをも採用でき、触媒当りの生産性を著しく向上し得る等の利点ももたらす。

<実施例>

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

触媒調製例1

(1-1) H-ZSM-5の合成

1.5ℓのステンレス製オートクレーブに、テトラエチルオルソシリケート($Si(OEt)_4$, $Al<10\text{ppm}$) 100g、10%水酸化テトラ-n-プロピルアンモニウム水溶液224g、エタノール60gを仕込みよく攪拌した。この混合液に、予じめ調整した硫酸アルミニウ

ム水溶液 4.8 g [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 98% / 水 48 g] を加え、80 分間激しく攪拌した。尚、混合溶液の pH は 13.0 であった。オートクレーブのふたを締めつけた後、油浴に浸し内温を 105°C に保った。同時に 400 r.p.m 以上の回転で攪拌を行ないながら 120 時間の水熱合成を行なった。オートクレーブの圧力は 2 kg/cm² から 8 kg/cm² に達した。尚、水熱合成終了時の pH は 11.8 であった。続いて、白色固体生成物をろ別した。生成物はろ液の pH が 7 付近になるまで蒸留水で連続的に洗浄した。得られた生成物を 120°C で 16 時間乾燥した。この段階の結晶を窒素ガス吸着法により BET 表面積を測定したところ、細孔外表面積として 10.8 m²/g の値を得た。

この乾燥された結晶を、更に 500~580°C で 4 時間、空気気流下で焼成し、2.7 g の粉末状白色結晶を得た。このものの粉末 X 線回折の結果、ZSM-5 と同定された。また、原子吸光分析法による元素分析の結果、Si/Al

原子比 = 1.600 であった。

この結晶 1.0 g に 5% -NH₄Cl 水溶液 100 g を加え、50~60°C で 1 時間イオン交換処理を行ない、続いてろ別した。このイオン交換処理を計 4 回行なった後、結晶を Cl⁻ が検出されなくなるまで蒸留水で洗浄した。続いて 120°C、16 時間乾燥した。得られた NH₄ 型の結晶を、24~48 mesh に造粒した後 500°C 4 時間、焼成し、H 型 ZSM-5 とした。尚、この H-ZSM-5 の表面酸強度は指示薬法で測定して pK_a = -8 であった。又、350°C での 4-メチルキノリン (4 MQ と略す) 吸着量は 3.92 μeq/g であった。

(1-2) クロロトリメチルシランによる表面処理

長さ 32 cm、内径 1 cm の石英ガラス製反応管中に触媒調製例 1-1 で調製した 24~48 メッシュ粒径の H-ZSM-5 触媒を 1.0 g 充填し、N₂ 気流下 350°C で 1 時間予熱処理した。次いでマイクロフィーダーにてクロロトリメチルシラン (以後 TMCS と略す) を 0.6 ml/hr

の速度でフィードし、反応管入口で N₂ ガス (1.0 l/hr) で希釈同伴フィードした。触媒床の温度は 350°C に保持したまま 4 時間表面処理反応を行なった。その後 TMCS のフィードを停止し、N₂ ガスを 15 分間流し、触媒を洗浄した。この表面処理された H-ZSM-5 の表面酸強度は、指示薬法で測定して pK_a = -8.0 であった。

また 350°C での 4-メチルキノリン (4 MQ と略す) 吸着量から測った細孔外酸量は 1.84 μeq/g であった。

実施例 1 (固定床気相反応による触媒活性テスト)

長さ 32 cm、内径 1 cm の石英ガラス製反応管中に、触媒調製例 1-2 で調製した 24~48 メッシュ粒径の TMCS 処理 H-ZSM-5 触媒 0.6 g (1.02 ml) を充填し、N₂ 気流下 350°C で 1 時間予熱処理した。次いで 8.0 wt% シクロヘキサノンオキシム/ベンゼン溶液を、WHSV (重量空間速度) = 1.7 hr⁻¹ の速度で、気化器を通してフィードし、かつ、

CO₂ ガスを 0.6 l/hr の速度でフィードし反応させた。オキシム/CO₂/ベンゼン = 1/5.6/18.8 のモル比であり触媒床の温度 (反応温度) は 350°C であった。

反応生成物は水冷下トラップして捕集し、ガスクロマトグラフィー (カラム: 20% silicone SE-80/chromosorb AW-DMCS (60/80 M) 2m; glass column、内部標準: プソイドキメン) にて分析した。

得られた結果を表-1 に示す。

表 - 1

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	100	91.5	91.5
2.8	100	98.2	98.2
3.8	100	95.0	95.0
4.8	100	94.5	94.5
5.8	100	94.5	94.5
6.8	100	94.5	94.5
7.8	100	94.7	94.7
9.6	100	95.0	95.0
11.5	100	95.1	95.1
13.5	100	95.0	95.0
15.5	100	95.2	95.2
18.0	100	94.7	94.7
20.0	99.9	94.9	95.0
22.0	99.8	94.6	94.8
24.0	99.8	94.8	95.0
25.0	99.7	94.6	94.9
27.0	99.3	94.3	95.0
29.0	98.8	98.6	94.7
31.0	98.2	98.8	95.0

参考例 1

触媒調製例 1-1 で調製した H-ZSM-5 を触媒に用いる他は、実施例 1 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表 2 に示す。

表 - 2

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	100	78.4	78.4
2.3	100	76.7	76.7
8.8	100	79.7	79.7
4.8	100	81.0	81.0
5.8	100	83.9	83.9
6.8	100	84.2	84.2
8.0	100	86.6	86.6
10.0	100	87.2	87.2
12.0	100	86.1	86.1
14.0	100	88.8	88.8
15.0	100	90.5	90.5
17.0	100	91.0	91.0
19.0	99.5	89.2	89.6
20.0	99.8	90.1	90.7
25.0	97.3	92.4	89.8
27.0	95.8	85.6	89.4

触媒調製例 2

(2-1) H-ZSM-5 の合成

触媒調製例 1-1 において硫酸アルミニウム水溶液を用いない以外は触媒調製例 1 と同様に水熱合成後処理を行った。

得られた生成物を 120℃ で 16 時間乾燥した。この段階の結晶を窒素ガス吸着法により、BET 表面積を測定したところ、細孔外表面積として、11.7 ml/g の値を得た。

この乾燥された結晶を更に 500~580℃ で 4 時間、空気気流下で焼成し、25g の粉末状白色結晶を得た。このものの粉末 X 線回折の結果、ZSM-5 と同定された。また、原子吸光分析法による元素分析の結果、Si/Al 原子比 27.000 であった。

その後は、触媒調製例 1-1 に準じ、NH₄C₂O₄ イオン交換、焼成を経て H-ZSM-5 結晶を得た。この H-ZSM-5 の 350℃ での 4 M Q 吸着量は殆んど零であった。液面酸強度については、pKa=-3.0 の指示薬 (ジシナマルアセット

ン)でわずかに薄く着色する程度であった。

(2-2) TMCS による表面処理

触媒調製例2-1で得たH-ZSM-5を用い、
触媒調製例1-2に準じて、TMCSによる表面処理を行なった。処理されたH-ZSM-5の表面酸強度は、指示薬法で測定して $pK_a=+3.8$ であった。また850℃での4M Q吸着量から測った細孔外酸量は殆んど零であった。

実施例2

触媒調製例2-2で得たTMCS処理H-ZSM-5を触媒に用いる他は実施例1に準じて、シクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-8に示す。

表 - 8

経過時間(hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ϵ -カプロラクタム収率(%)	ϵ -カプロラクタム選択率(%)
1	100	94.6	94.6
2	100	94.5	94.5
3	100	95.0	95.0
4	100	94.9	94.9
5	100	94.8	94.8
7	100	95.5	95.5
9	100	96.8	96.3
12	100	96.0	96.0
14	100	95.0	95.0
16	100	95.1	95.1
18	100	94.8	94.8
20	100	94.9	94.9
22	100	94.8	94.8
24	99.7	94.7	95.0
26	99.7	93.7	94.0
28	99.4	94.3	94.9
30	99.2	93.9	94.7
32	99.2	94.8	95.6
34	98.9	93.9	95.0
35	98.6	93.8	95.1

実施例 8 (高い WHSV 条件でのテスト)

長さ 82 cm、内径 1 cm の石英ガラス製反応管中に、触媒調製例 2-2 で調製した 24~48 メッシュ 粒径の TMCS 処理 H-ZSM-5 0.8 g (0.5 ml) を充填し、850℃ で N₂ 気流下、1 hr. 予熱処理した。次いで 8 wt% シクロヘキサノンオキシム/ベンゼン溶液を WHSV=88.5 hr⁻¹ の速度で気化器を通して供給し、反応させた。触媒床の温度は 850℃ であった。反応生成物は水冷下トラップして捕集し、ガスクロマトグラフィにて分析した。得られた結果を表-4 に示した。

表 - 4

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	99.8	88.8	88.9
2.3	98.9	90.4	91.4
3.3	98.4	89.7	91.2
4.3	97.7	89.6	91.8
5.8	97.1	87.9	90.5
6.8	96.8	87.8	91.2
7.8	95.5	88.9	93.1

を得た。このものの分析値は以下のとおりであった。Si/Al 原子比 = 26.400、細孔外表面積 = 8.9 m²/g、細孔外酸量 = 2.18 μeq/g、表面酸強度は pK_a = -3.0

(3-2) TMCS による表面処理

触媒調製例 3-1 で得た H-ZSM-5 を用い触媒調製例 1-2 に準じて、TMCS による表面処理を行なった。処理された H-ZSM-5 の表面酸強度は pK_a = +3.3 であった。また 850℃ での 4 M Q 吸着量から測った細孔外酸量は殆んど零であった。

実施例 4 (高い WHSV 条件でのテスト)

触媒調製例 8-2 で得た表面処理 H-ZSM-5 を触媒に用いる他は実施例 8 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-6 に示す。

参考例 2

触媒調製例 2-1 で得た H-ZSM-5 を触媒に用いる他は実施例 8 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-5 に示す。

表 - 5

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	100	81.1	81.1
2.3	100	85.5	85.5
3.8	99.6	85.5	85.9
4.8	99.2	86.0	86.7
5.8	98.7	85.7	86.9
6.8	98.0	83.8	85.6
7.8	97.1	85.3	87.9

触媒調製例 8

(8-1) H-ZSM-5 の合成

触媒調製例 2-1 に於けるエタノール溶媒をエチレングリコール溶媒に代える他は、触媒調製例 2-1 に準じて水熱合成を行ない、その後同様に後処理を行なって、H-ZSM-5

表 - 6

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	99.1	85.8	86.6
2.3	93.0	87.7	89.5
3.8	97.5	87.9	90.2
4.8	97.0	88.8	91.1
5.8	96.9	88.0	90.9
6.8	96.8	88.2	91.6
7.8	95.5	86.4	90.5

参考例 8

触媒調製例 8-1 で得た H-ZSM-5 を触媒に用いる他は実施例 8 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-7 に示す。

表 - 7

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	99.5	80.8	80.7
2.8	97.5	79.9	81.9
3.8	94.1	76.9	81.7
4.8	89.8	73.9	82.3
5.8	86.2	70.0	81.8
6.8	82.5	67.2	81.4

触媒調製例 4

(4-1) H-ZSM-5 の合成

以下の組成から成る原料液をまず調製する。

A 液	B 液	C 液
蒸留水 162g	蒸留水 119.7g	蒸留水 281.7g
H ₂ SO ₄ 16.7g	8号ケイ酸ソーダ 186.3g	NaCl 70.9g
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O 0.16g		
(n-Pr) ₄ NBr 20.3g		

上記 C 液に、A 液、B 液を同時に滴下混合した。この時系内の pH を 9~11 に保ちながら激しく攪拌した (pH 調整のため、48% NaOH 水約 6 g を添加した)。混合終了時の pH は 9.6 であった。混合物を 1 l の SUS 製オートクレーブに仕込み、160℃で20 hrs、400 r.p.m 以上の回転数で攪拌しながら、水熱合成を行なった。冷却後濾過し、大量 (~7 l) の蒸留水で Cl⁻ イオンが検出されなくなる迄、十分洗浄、濾過を繰り返した。120℃で16 hrs 乾燥した。この段階の BET 表面積を測定したところ、細孔外面積

として 18.8 m²/g なる直を得た。次いでこの乾燥された結晶を 500~550 で 4 hrs 空気流通下焼成し、白色粉末状結晶を 48 g 得た。このものの X 線回折測定の結果、ZSM-5 と同定された。

この結晶 10 g に 5% -NH₄Cl 水溶液 100 g を加え、50~60℃で1時間イオン交換処理を行ない、続いてろ別した。このイオン交換処理を計4回行なった後、結晶を Cl⁻ が検出されなくなるまで蒸留水で洗浄した。続いて 120℃、16時間乾燥した。得られた NH₄⁺ 型の結晶を、24~48 mesh に造粒した後 500℃、4時間、焼成し、H 型 ZSM-5 とした。尚、この H-ZSM-5 の表面酸強度は指示薬法で測定して pK_a=-3 であった。又、850℃での 4-メチルキノリン (4 MQ と略す) 吸着量は 3.62 μeq./g であった。原子吸光法による元素分析の結果、Si/Al 原子比 = 55.0 であった。

(4-2) TMCS による表面処理

触媒調製例 4-1 で得た H-ZSM-5 を用い、触媒調製例 1-2 に準じて TMCS による表面処理を行なった。処理された H-ZSM-5 の表面酸強度は pK_a=-3.0 であった。

実施例 5 (高い WHSV 条件でのテスト)

触媒調製例 4-2 で得た表面処理 H-ZSM-5 を触媒に用い、実施例 3 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-8 に示す。

表 - 8

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	97.6	84.6	86.6
2.8	94.3	83.4	88.4
3.8	91.3	83.2	91.1
4.8	90.8	82.6	91.0
5.8	89.9	82.0	91.2
6.8	89.8	81.4	90.6

参考例 4

触媒調製例 4-1 で調製した 24~48 メッシュ粒径の H-ZSM-5 を触媒に用い、実施例 3 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-9 に示す。

表 - 9

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	100	76.8	76.8
2.8	99.8	81.0	81.6
3.8	98.3	79.6	81.0
4.8	96.9	82.2	84.8
5.8	95.4	81.0	85.0
6.8	93.6	79.7	85.1

比較例 1~3 (高い WHSV 条件でのテスト)

Si/Al 原子比が 7.9~49.2 なる H-ZSM-5 を各々触媒に用いる以外は実施例 3 と同様な条件下で反応を行なった。

得られた結果を表-10~12 に示す。

表-10 Si/A β =7.9のH-ZSM-5触媒

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ϵ -カプロラクタム収率 (%)	ϵ -カプロラクタム選択率 (%)
1.8	60.0	26.8	43.8
2.8	87.8	14.6	38.9
3.8	30.5	10.1	38.1

表-11 Si/A β =17.3のH-ZSM-5触媒

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ϵ -カプロラクタム収率 (%)	ϵ -カプロラクタム選択率 (%)
1.8	66.0	24.4	37.0
2.8	25.8	10.1	39.1
3.8	8.9	4.1	46.0

表-12 Si/A β =49.2のH-ZSM-5触媒

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ϵ -カプロラクタム収率 (%)	ϵ -カプロラクタム選択率 (%)
1.8	68.5	34.8	50.1
2.8	24.1	13.2	53.4
3.8	14.3	7.7	53.8

比較例 4

Si/A β 原子比 = 49.2 の H-ZSM-5 を触媒に用い、8 wt% シクロヘキサノンオキシム/ベンゼン溶液を WHSV = 10.8 hr⁻¹ とする他は実施例 1 と同様に反応を行った。得られた結果を表-13 に示した。

表 - 13

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ϵ -カプロラクタム収率 (%)	ϵ -カプロラクタム選択率 (%)
1.8	80.6	42.7	58.0
2.8	75.0	48.6	58.2
3.8	68.7	42.0	61.1
4.8	62.5	40.0	64.0
5.8	55.2	36.2	65.6
6.8	47.8	31.1	65.7

比較例 5

シリカアルミナ (触媒化成物製、アルミナ含有率 = 26%) 触媒を 0.6 g 使い、7.53 wt% のシクロヘキサノンオキシム/ベンゼン溶液を WHSV = 9.77 hr⁻¹ とする他は実施例 1 と同

様な条件で反応を行なった。

得られた結果を表-14 に示す。

表 - 14

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ϵ -カプロラクタム収率 (%)	ϵ -カプロラクタム選択率 (%)
2	100	56.1	56.1
3	100	58.9	58.9
4	100	57.5	57.5
5	100	58.9	58.9
6	100	61.0	61.0
7	100	61.6	61.6
8	100	61.8	61.8
9	100	64.2	64.2
10	100	61.6	61.6
11	100	65.1	65.1
12	100	64.8	64.8

比較例 6

80 wt% B₂O₃/ZnO 触媒を0.6 g 使う他は比較例 5 と同様な条件で反応を行なった。

得られた結果を表-15 に示す。

表 - 15

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
2	100	98.0	98.0
3	97.5	92.8	95.2
4	95.1	85.9	90.8
5	92.0	81.4	88.5
6	88.4	76.9	87.0
7	81.7	67.5	82.6
8	74.3	59.0	79.4
9	65.9	49.6	75.8
10	54.1	39.2	72.5
11	47.6	31.4	66.0
12	36.2	20.8	59.8

触媒調製例 5

触媒調製例 1-1 に準じ Si/Al 原子比 = 6.400 の H-ZSM-5 を合成した。このものの表面酸強度は指示薬法で測定して、H₀ = -8 であった。又、850 °C での 4 M Q 吸着量 = 0.8 μeq/g、細孔外表面積 = 29.2 m²/g であった。

上記で得られた 24 ~ 48 メッシュの H-ZSM-5 を 0.5 g 使用し、触媒調製例 1-2 に準じ、シクロロジメチルシラン又はクロロトリメチルゲルマニウムを 1.18 mmol/hr、N₂ ガスを 1 l/hr、流しながら 850 °C で 5 時間表面処理を行なった。

実施例 6 及び 7 (高い WHSV 条件でのテスト)

触媒調製例 5 で得られた表面処理 H-ZSM-5 を触媒に用い、実施例 8 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。

得られた結果を表-16 及び 17 に示す。

参考例 5

触媒調製例 5 の前段で得られた未処理の H-

ZSM-5 を触媒に用い、実施例 8 に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-18 に示す。

表-16 MesSiC₂ 処理 H-ZSM-5 触媒による反応結果

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	97.5	87.2	89.4
2.8	94.9	88.6	93.4
3.3	91.6	86.2	94.1
4.8	91.2	85.7	94.0
5.3	88.8	88.2	98.7
6.8	87.6	81.8	93.5

表-17 MesGeC₂ 処理 H-ZSM-5 触媒による反応結果

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	98.9	90.8	91.8
2.8	98.0	89.9	91.7
3.3	96.1	88.5	92.1
4.8	96.0	89.7	93.4
5.3	95.5	88.5	92.7
6.8	94.4	86.5	91.6

表-18 未処理 H-ZSM-5 触媒による反応結果

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	100	88.8	88.8
2.8	100	85.8	85.8
3.3	99.7	85.4	85.7
4.8	99.4	86.6	87.1
5.3	99.1	85.8	86.1
6.8	98.6	86.1	87.8

触媒調製例 6

(6-1) ポロシリケート・ゼオライトの合成

1.5 l のステンレス製オートクレーブに、10% の水酸化テトラ n-プロピルアンモニウム水溶液 217.5 g、エタノール 214 g、ホウ酸 14.8 g を含む水溶液 2 ml、高純度のテトラエチルオルソシリケート (Al < 10 ppm 以下) 100 g をこの順に仕込み、1 時間、よく攪拌した。この混合液の pH ≒ 12.5 であった。オートクレーブのフタを閉め、内温を 105 °C に保ち、400 r.p.m 以上の回

転で攪拌を行ないながら、48時間水熱合成を行なった。オートクレーブの圧力は約2.5 kg/cm²に達した。

水熱合成終了後、触媒調製例1の後半部に準じて、濾過、洗浄、乾燥を行ない、この段階でBET表面積を測定したところ、細孔外表面積として15.0 m²/gの値を得た。この乾燥された結晶を更に500～550℃で4時間空気中流下焼成し、29.0 gの粉末状白色結晶を得た。このものの粉末X線回折の結果、ZSM-5と類似構造を有するボロ・シリケートと特定された原子吸光法による元素分析の結果、Si/B原子比=3.020であった。触媒調製例1-1に準じ、NH₄Cℓイオン交換、洗浄、焼成を経てH型ボロ・シリケートを得た。尚このものの表面酸強度は指示薬法でHo=-3.0を示し、又4Mℓの吸着量から計算された細孔外酸量は1.06 μ当量/gであった。

参考例6

触媒調製例6-1で得られたH型のボロシリケートを触媒に用い、実施例8に準じてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-20に示す。

表 - 20

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	100	74.8	74.8
2.8	99.7	84.9	85.2
3.8	99.8	85.7	86.8
4.8	98.8	81.8	82.8
5.8	97.9	88.0	84.8
6.8	97.0	82.9	85.5

触媒調製例7

触媒調製例6-1で得られたボロシリケートを0.5 g用い、触媒調製例1-2に準じ、ジメトキシジメチルシランを1.18 mmol/hr, N₂ガスを1 ℓ/hr.流しながら、350℃で5時間表面処理を行なった。

(6-2) 表面処理

上記で得られたボロシリケートを0.5 g用い、触媒調製例1-2に準じ、TMCSを1.18 mmol/hr, N₂ガス1 ℓ/hr.流しながら、850℃で5時間表面処理を行なった。

実施例8 (高いWHSV条件でのテスト)

触媒調製例6-2で得られたTMCS処理・ボロシリケートを触媒に用い、実施例8に準じて、シクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-19に示す。

表 - 19

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	100	90.8	90.8
2.8	99.5	90.9	91.4
3.8	99.2	91.4	92.1
4.8	98.6	90.8	92.2
5.8	97.9	90.3	91.0
6.8	97.5	88.8	90.6

実施例9 (高いWHSV条件でのテスト)

触媒調製例7で得られたMe₂Si(OMe)₂処理・ボロシリケートを触媒に用い、実施例8に準じて、シクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-21に示す。

表 - 21

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	95.6	85.0	88.9
2.8	91.8	84.5	92.5
3.8	88.0	81.0	92.1
4.8	84.1	79.8	94.9
5.8	82.2	76.8	92.8
6.8	80.1	72.2	90.1

触媒調製例8

触媒調製例6-1に準じ、Si/Ga原子比=1.986なるH型ガロシリケートを合成した。このものの指示薬法で測った酸強度はHo=+3.0、細孔外表面積は16.9 m²/g、細孔外酸量は4.5 μeq/gであった。ここで得られたH型のガロ

シリケートを0.5 g用い、触媒調製例1-2に準じ、TMCSを1.18 mmol/hr, N₂ガスを1 g/hr. 流しながら、350℃で5時間表面処理を行なった。

実施例10 (高いWHSV条件でのテスト)

触媒調製例8で得たTMCS処理ガロシリケートを触媒に用い、実施例8に準じて、シクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-22に示す。

参考例8

触媒調製例8の前段で得られた未処理のH型ガロシリケートを触媒に用い、実施例8に準じて、シクロヘキサノンオキシムの転位反応を行なった。得られた結果を表-23に示す。

表 - 22

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	98.7	89.2	90.4
2.8	96.1	87.8	90.8
3.3	94.1	83.9	89.2
4.8	91.7	82.2	89.7
5.3	89.5	80.7	90.2
6.8	87.4	79.5	91.0

表 - 28

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率 (%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	99.7	81.6	81.9
2.8	99.2	81.4	82.1
3.8	98.4	82.1	88.5
4.8	97.4	82.5	84.7
5.3	95.9	84.2	87.8
6.8	95.0	79.9	84.2

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3. 2. 26 発行

昭和 62 年特許願第 17748 号(特開昭
62-281856 号, 昭和 62 年 12 月 7 日
発行 公開特許公報 62-2819 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (2)

平成 3. 2. 26 発行
手 続 補 正 書



平成 2 年 1 0 月 25 日



特許庁長官 殿

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
C07D201/04		8412-4C
B01J 29/28		Z-6750-4G
31/12		Z-6939-4G

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 17748 号

2. 発明の名称

ε-カプロラクタムの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号
(平成元年 2 月 13 日住居表示変更)

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 森 英雄

4. 代 理 人

住 所 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士(8597) 諸 石 光 熙

TEL (06) 220-3404



特許
2.10.29

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳
細な説明」の各欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第33頁第1行の「直」を「値」と補正する。

以 上

特許請求の範囲

(1) シクロヘキサノジオキシムを気相下に制御指
数 1 ~ 12 の結晶性ゼオライト系触媒と接触せし
めてε-カプロラクタムを製造するに当り、触媒
として一般式 (1)



(式中、R は同一もしくは異なる炭素数 1 ~ 6
のアルキル基又はフェニル基を示し、M は Si
又は Ge、X は Cl 又は炭素数 1 ~ 6 のアルコ
キシ基を示し、n は 1 又は 2 を示す。)

で表わされる有機金属化合物で表面処理した結晶
性ゼオライト系触媒を使用することを特徴とする
ε-カプロラクタムの製造法。

(2) 結晶性ゼオライト系触媒がアルミノシリケート
・ゼオライトであり、その Si / Al 原子比が
500 以上である特許請求の範囲第 1 項記載の ε
-カプロラクタムの製造法。

(3) 結晶性ゼオライト系触媒がメタロシリケート
・ゼオライトであり、その Si / メタル原子比が、
500 以上である特許請求の範囲第 1 項記載の ε

平成 3. 2. 26 発行

ーカプロラクタムの製造法。

(4) 結晶性ゼオライ上系触媒の細孔外表面積が 5

m^2/g 以上である特許請求の範囲第 1 ～ 3 項記載の

ーカプロラクタムの製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.